

DERWENT-ACC-NO: 1992-020231

DERWENT-WEEK: 199945

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Chloroprene! rubber composite material useful  
for hoses  
- prepd. by vulcanisation bonding chloroprene!  
rubber  
cpd. contg. chloroprene! rubber and  
hydrotalcite to  
chlorosulphonated polyolefin

PATENT-ASSIGNEE: TOSOH CORP[TOYJ]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0066873 (March 19, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 03268942 A	November 29, 1991	N/A
007 N/A		
JP 2952679 B2	September 27, 1999	N/A
008 B32B 025/08		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 03268942A	N/A	1990JP-0066873
March 19, 1990		
JP 2952679B2	N/A	1990JP-0066873
March 19, 1990		
JP 2952679B2	Previous Publ.	JP 3268942
N/A		

INT-CL (IPC): B32B025/08, C08K003/34 , C08L011/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03268942A

BASIC-ABSTRACT:

A composite material is prepd. by vulcanisation bonding a chloroprene  
rubber  
cpd contg. 100 pts. wt. of a chloroprene rubber and 3-50 pts. wt.  
of a  
hydrotalcite to a chlorosulphonated polyolefin.

The chloroprene rubber cpd. contains a maleimide cpd. and tetrachloro-p-benzoquinone. The amts. of a maleimide cpd. e.g. N, N'-m-phenylenediamleimide, and tetrachloro-p-benzoquinone are 0.5-5 pts. wt.,

For vulcanisation bonding, presses, steam. hot air, UHF, electron beams, etc.,

may be used. The chlorosulphonated polyolefin is PE, ethylene - propylene

copolymer, ethylene - butene copolymer, etc.,

USE/ADVANTAGE- For sheets, hoses, gaskets, diaphragms, etc., The hydrotalcite

is effective in high bonding strength. The vulcanised chloroprene rubber cpd.

of the composite material can be bonded to nylon, polyester, aramid, etc.,

fibres by established techniques to produce V-belts, timing belts, tyres,

reinforced hoses, etc.,

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0ub

TITLE-TERMS: POLYCHLOROPRENE RUBBER COMPOSITE MATERIAL USEFUL HOSE PREPARATION

VULCANISATION BOND POLYCHLOROPRENE RUBBER COMPOUND

CONTAIN

POLYCHLOROPRENE RUBBER HYDROTALCITE CHLOROSULPHONATED POLYOLEFIN

DERWENT-CLASS: A12 A17 A88 A95 E14 P73

CPI-CODES: A04-B08; A08-C; A08-C07; A08-M01; A10-E12B; A11-B09D; A11-C02A;

E07-D02; E10-A06; E34-B02; E34-C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G018 G100 H6 H602 H607 H609 H643 K0 L9 L951

M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904

M910 Q130

Specific Compounds

00986M

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A212 A313 A940 C101 C106 C108 C530 C730 C801 C802

C805 C807 M411 M782 M903 M904 Q130

Specific Compounds

06086M

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

F011 F012 F015 F019 F423 F499 G012 G100 H2 H212

J5 J523 L9 L930 L999 M1 M113 M119 M280 M320

M413 M510 M522 M531 M540 M782 M903 M904 Q130

Specific Compounds

04003M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0986U; 5023U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0011 0016 0034 0036 0203 0205 0206 0209 0211 0212  
0218 0222

0226 0231 0232 0233 0239 0241 0250 0257 1107 1108 1218 1283 1291 2004  
2009 2016

2020 2194 2198 2215 2218 2300 2303 2307 2488 2493 2522 2524 2534 2545  
2718 2726

2732 2746 2747 2826 3151 3153 3252 3284

Multipunch Codes: 014 02& 032 034 04- 040 041 046 05- 062 063 117 124  
134 141

143 144 151 229 231 242 246 26& 273 303 308 309 310 311 341 353 359  
41& 42- 443

446 473 476 477 48- 481 489 502 53& 54& 546 597 600 623 624 625 629  
630 672 674

681 688 721 722 723 726 001 001 003 003 020 020 020 020 021 021 021  
022 022 023

023 023 110 110 121 128 129 200 200 201 202 219 219 221 221 230 230  
230 248 249

252 252 253 254 271 272 273 274 274 282 325 328 014 02& 032 034 04-  
040 041 046

047 05- 050 062 063 117 124 134 141 143 144 151 229 231 242 246 26&  
27& 273 303

308 309 310 311 341 353 359 41& 42- 443 446 473 476 477 48- 481 489  
502 53& 54&

546 58& 597 600 623 624 625 629 630 672 674 681 688 721 722 723 726  
001 001 003

003 020 020 020 020 021 021 021 022 022 023 024 025 110 110 121 128  
129 200 200

201 202 219 219 221 221 230 230 230 248 249 252 252 253 254 271 272  
273 274 274

292 -02 023 1AM 100

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-008780

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-015324

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-268942

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>B 32 B 25/08  
C 08 K 3/34  
C 08 L 11/00

識別記号

KCX  
LBE  
LBC

庁内整理番号

8517-4F  
7167-4J  
6917-4J  
6917-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)11月29日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 複合体

⑰ 特 願 平2-66873

⑱ 出 願 平2(1990)3月19日

⑲ 発 明 者 佐 貫 建 一 山口県徳山市大字下上1967番地  
 ⑲ 発 明 者 桑 田 賢 治 山口県新南陽市政所4丁目2番4号  
 ⑲ 発 明 者 中 川 辰 司 山口県防府市大字牟礼858番地の46  
 ⑲ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市開成町4560番地

## 明 細 書

## 1 発 明 の 名 称

複合体

## 2 特 許 請 求 の 範 囲

- 1) クロロブレンゴム100重量部に対し3～50重量部のハイドロタルサイト類化合物を含むクロロブレンゴムとクロロスルホン化ポリオレフィンを加硫接着してなる複合体。  
 2) クロロブレンゴムがマレイミド化合物およびテトラクロロ-p-ベンゾキノンを含む特許請求の範囲1)項記載の複合体。

## 3 発 明 の 詳 細 な 説 明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はクロロスルホン化ポリオレフィンにクロロブレンゴムが接着した複合体に関するものである。さらに詳しくは、クロロスルホン化ポリオレフィンとクロロブレンゴムの両者が強固に加硫

接着した複合体に関するものである。

## 〔従来の技術〕

一般にゴムは他の材料との複合体で使用される場合が多い。たとえばタイヤ、ベルト、ホース、ダイヤフラムあるいはシートにおいては、ゴムと繊維、ゴムと金属あるいはゴムとゴムが組み合わされた複合体として使用される。このような複合体において問題となるのは材料間の接着である。

一方クロロスルホン化ポリオレフィンにはNBR、SBR、天然ゴム、ブタジエンゴムなどの汎用のゴムと比べ、過去の使用実績もそれほど多くないため他材料との接着技術の確立がひとつの技術課題である。クロロブレンゴムとの加硫接着を可能ならしむる技術を提供することは、クロロスルホン化ポリオレフィンの新たなキーテクノロジーである。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明が目的とする所はクロロスルホン化ポリオレフィンとクロロブレンゴムが強固に接着した複合体を提供することである。しかもいわゆる接

着剤を界面に塗布する事を必要としないで、ゴム同士の加硫接着による強固な複合体を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは以上に述べた技術認識に基づき鋭意検討を行った結果、ハイドロタルサイト類化合物を含むクロロブレンゴムがクロロスルホン化ポリオレフィンと強固な加硫接着を得る事を見出し、本発明をなすに至った。

即ち本発明は、クロロブレンゴム100重量部に対し3～50重量部のハイドロタルサイト類化合物を含むクロロブレンゴムとクロロスルホン化ポリオレフィンを加硫接着してなる複合体である。

以下その詳細について説明する。

〔作用〕

本発明で言うハイドロタルサイト類化合物とはソ連のウラル地方等において産出する天然鉱物としてのハイドロタルサイトの他に工業的に合成された合成ハイドロタルサイトおよびその脱結晶水物又は焼成物をさす。合成ハイドロタルサイトに

有する。マレイミド化合物はゴムの加硫剤として知られており、たとえばN, N'-m-フェニレンジマレイミドがある。市販品には大内新興社のバルノックPMや川口化学のアクターPBM-Rあるいは住友化学のスマファインBMがある。テトラクロロ-p-ベンゾキノンはゴムの加硫剤として知られており、たとえば川口化学のアクターCLやヘキストのクロラニルがある。ともにゴム100重量部に対し0.5～5重量部、好ましくは1～3重量部添加される。

本発明に使用されるクロロブレンゴムにはたとえば東ソー株式会社のスカイブレンR-10、R-22、B-30、TSR-51およびE-20がある。

本明細書に言うクロロスルホン化ポリオレフィンとはポリオレフィンを塩素化およびクロロスルホン化して得られるものの総称である。たとえばクロロスルホン化反応に用いた原料ポリオレフィンの種類に従いクロロスルホン化ポリエチレン、クロロスルホン化エチレン・プロピレン共重合体、

たとえば協和化学工業のアルカマイザー、DHT-4A、DHT-4A-2、KW-1000、KW-2000、KW-2100、KW-2200がある。

クロロブレンゴムは一般に加硫剤、促進剤、補強剤、充填剤、老化防止剤などのゴム配合剤と配合して使用されるが、この配合剤の一部としてハイドロタルサイト類化合物が添加される。むしろハイドロタルサイト以外の配合剤を限定するものではない。

添加量はゴム100重量部に対しハイドロタルサイト類化合物が3～50重量部である。3重量部未満では加硫接着の效果に乏しい。一方50重量部を超えても效果に変わりがなく、むしろ配合物の粘度が上昇するので好ましくない。最も好ましくは5～20重量部である。

さらに該クロロブレンゴム配合剤の一部としてハイドロタルサイト類化合物に加え、さらにマレイミド化合物およびテトラクロロ-p-ベンゾキノンを添加することは特に優れた加硫接着効果を

クロロスルホン化エチレン・ブテン共重合体、クロロスルホン化エチレン・ヘキセン共重合体、クロロスルホン化エチレン・酢ビ共重合体が挙げられる。

現在市販されているものとしてはたとえば東ソー株式会社のTOSO-CSM TS-530、TS-430、TS-220、CN-1180、CN-1250およびTS-930がある。

クロロスルホン化ポリオレフィンもクロロブレンゴムと同様に加硫剤、促進剤、補強剤、充填剤、老化防止剤などのゴム配合剤と配合して使用されるが、本発明においてはその配合剤を限定するものではない。

クロロブレンゴムとクロロスルホン化ポリオレフィンの接着は特に接着剤を用いない。それぞれの混練配合物を未加硫の状態で密着させ、その後に加硫することから加硫と同時に接着を行うが、このような方法は一般に加硫接着と呼ばれる。

加硫接着を行う加硫法にはたとえばプレス加硫、蒸気加硫、熱空気加硫、UHF加硫、電子線加硫

あるいは溶融塩加硫などがありいずれの方法を用いても良い。

得られた複合体の剥離試験を行うと、接着界面よりむしろゴム材料そのものが破壊する。これはいわゆる凝集破壊と呼ばれる現象であり、界面が強固に接着していることを示す。

#### [発明の効果]

以上の説明から明らかなように、本発明によりクロップレンゴムとクロスルホン化ポリオレフィンが強固に接着した複合体が得られる。このため両者の積層したシート、ホース、ガスケットあるいはダイヤフラムに好適である。

一方、繊維とクロスルホン化ポリオレフィンを直接接着することは、繊維が本来接着しづらい物質のため、繊維の前処理などに相当の困難が付きまとう技術分野である。しかし繊維とクロップレンゴムとの接着であれば既に確立された技術があり、本発明によりクロップレンゴムとクロスルホン化ポリオレフィンとが接着できれば、繊維とクロスルホン化ポリオレフィンとをクロップ

レンゴムを介して接着することができる。

即ちナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維あるいはガラス繊維とクロスルホン化ポリオレフィンとの接着も可能となる。たとえばVベルト、ポリVベルト、タイミングベルト、タイヤ、補強ホース、補強シートなどの新規分野に好適である。

#### [実施例]

次に実施例にもとづき本発明をさらに詳しく説明するが、これらは本発明を助けるための例であって本発明はこれらの実施例より何等の制限を受けるものではない。

なおこれらの実施例で用いた値は以下の測定法に準拠して得られたものである。

加硫ゴム物性：J I S K 6301

接着強度：2mm厚みの未加硫コンパウンドシートを互いに密着させ、例中に示す条件で加硫接着した。この180度剥離試験にて測定した。又実施例5と実施例6における繊維コードの接着強度はコードとゴム間の180度剥離試験にて測

定した。

#### 実施例1、実施例2、実施例3、比較例1および比較例2

表-1に示す配合のクロップレンゴムコンパウンドと表-2に示すクロスルホン化ポリオレフィンコンパウンドを、熱プレスにより160℃で30分間加硫接着した。なお表中に示す引張り特性はそれぞれのゴムの物性値である。

加硫接着により得られた複合体はその接着強度を測定したがこれを表-3にまとめた。

#### 実施例4および比較例3

表-4に示す配合のクロップレンゴムコンパウンドと表-5に示すクロスルホン化ポリオレフィンコンパウンドを、熱プレスにより160℃で15分間加硫接着した。なお表中に示す引張り特性はそれぞれのゴムの物性値である。

加硫接着により得られた複合体はその接着強度を測定したがこれを表-3にまとめた。

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
スカイブレン R-10	100	100	100	100	100
ハイドロタルサイト KW-2100	8	6	8	4	8
MgO		4		1	1
ステアリン酸	1	1	1	3	3
ワックス	3	3	2	3	3
老化防止剤 CD	3	3	3	1	1
老化防止剤 630F	1	1	3	3	3
カーボンブラック	50	35	25	35	35
シリカ	10	10	10	10	10
サンソサイザー DOS	10	10	10	10	10
クロロニル			1		
バルノック PM			2		
ZnO	5	5	5	5	5

引張り特性  
(160℃×30分加硫)

硬さ (JIS A)	74	72	70	70	72
引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	202	195	211	187	185
伸び (%)	420	500	450	510	480

表-2

	重量部
TOSO-CSM CN-1250	100
MgO	4
ワックス	1
ストラクツール40MSF	5
カーボンブラック	55
サンソサイザー DOS	15
ペンタエリスリトール	2
ノクセラー TRA	0.7
ノクセラー TT	1
バルノック PM	5

引張り特性  
(160℃×30分加硫)

硬さ (JIS A)	73
引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	220
伸び (%)	360

表-5

	重量部
TOSO-CSM TS-530	100
ハイドロタルサイト DHT-4A-2	10
老化防止剤 NBC	1
ワックス	2
カーボンブラック	40
サンソサイザー DOZ	25
ペンタエリスリトール	0.5
ノクセラー TRA	1
バルノック PM	1.5

引張り特性  
(160℃×15分加硫)

硬さ (JIS A)	50
引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	170
伸び (%)	380

表-3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
接着強度 (kg/インチ)	21	18	25	18	5	6	2
破壊状態	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	界面破壊	界面破壊	界面破壊

表-4

	実施例4	比較例3
スカイブレン B-5	100	100
ハイドロタルサイト DHT-4A-2	8	
MgO		4
ステアリン酸	1	1
ワックス	2	2
老化防止剤 OD-3	2	2
カーボンブラック	50	50
ライトプロセスオイル	20	20
クロラニル	1	1
バルノック PM	2	2
促進剤 サンセラー #22	0.5	0.5
ZnO	5	5
引張り特性 (160℃×15分加硫)		
硬さ (JIS A)	55	58
引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	151	155
伸び (%)	600	530



## 実施例5

まず以下の要領でポリエステルコードの処理を行った。

ポリエステルコードをデスモジュールRをメチレンクロリドで20倍に希釈した溶液につけ、150℃で1分間乾燥した。表-6の組成のレゾルシン樹脂液を作製し、25℃で5時間放置熟成の後、表-7に示すRFL液を調整した。デスモジュールR処理を施したポリエステルコードをこのRFL液に浸漬し、150℃で3分間乾燥した。

次に以下の要領で加硫接着を行った。

表-2のクロロスルホン化ポリオレフィンの未加硫コンバウンドシートを下に敷き、その上に表-1の実施例1に示すクロロブレンゴム未加硫コンバウンドシートを乗せ、さらにその上にRFL処理で得られたポリエステルコードを乗せた。これを160℃で30分間加硫接着した。

ポリエステルコードとゴムの接着強度を表-8に示す。

## 実施例6

クロロブレンゴム未加硫コンバウンドに表-1の実施例2に示すクロロブレンゴム未加硫コンバウンドシートを用いた以外は実施例5と同じ方法でポリエステルコードの加硫接着を行った。

ポリエステルコードとゴムの接着強度を表-8に示す。

表-6 (レゾルシン樹脂液)

水	242	g
カセイソーダ	0.7	g
レゾルシン	11	g
35%ホルマリン	17.1	g
(合計)	270.8	g

表-7 (RFL液)

レゾルシン樹脂液	270.8	g
クロロブレンラテックス (固形分50%)	256.4	g
水	135.0	g
(合計)	662.2	g

表-8

	実施例5	実施例6
接着強度 (kg/3本のコード)	18	15

以上の実施例と比較例を参照すれば明らかなように、本発明で得られるクロロプレンゴムとクロロスルホン化ポリオレフィンとの複合体は、強固な接着強度を有する優れた複合体である。

特許出願人 東ソー株式会社